

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-350148

(43)Date of publication of application : 04.12.1992

(51)Int.Cl. C22C 38/00

B01J 23/86

B01J 35/04

C22C 38/42

(21)Application number : 03-124362

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 29.05.1991

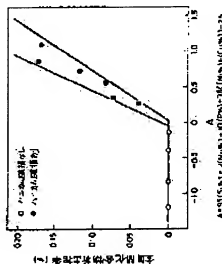
(72)Inventor : SHIMIZU HIROSHI
HASUNO SADA0

(54) FE-CR-AL ALLOY EXCELLENT IN DURABILITY AND CATALYST CARRIER USING IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an Fe-Cr-Al alloy excellent in durability because of the suppression of the precipitation of intermetallic compounds on the grain boundary by controlling the content of Si, Mn, P, Ni and Cu in an Fe-Cr-Al alloy.

CONSTITUTION: This is an Fe-Cr-Al alloy contg., by weight, $\leq 0.05\%$ C, $\leq 0.2\%$ Si, $\leq 1.0\%$ Mn, $\leq 0.004\%$ P, 18 to 28% Cr, $\leq 0.3\%$ Ni, $\leq 0.3\%$ Cu, 1 to 10% Al and $\leq 0.02\%$ N as well as in which Si, Mn, P, Ni and Cu satisfy the following inequality and the balance Fe with inevitable impurities and excellent in durability, and a catalyst carrier with a honeycomb structure manufactured by foil made of the above alloy; where $9.5\text{Si}+2\text{Mn}+10\text{P}+3.6(\text{Ni}+\text{Cu})-2.5\leq 0$ is regulated.



(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-350148

(43) 公開日 平成4年(1992)12月4日

(51) Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2	Z 7217-4K		
B 0 1 J 23/86		A 8017-4G		
35/04	3 0 1	P 8516-4G		
C 2 2 C 35/42				

審査請求 未請求 請求項の数(全5頁)

(21) 出願番号	特開平3-124382	(71) 出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月29日	(72) 発明者	清水 宏 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
		(72) 発明者	道野 貞夫 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
		(74) 代理人	弁理士 横辺 盛徳 (外1名)

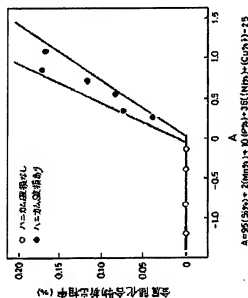
(54) 【発明の名称】 耐久性に優れた Fe-Cr-Al 合金およびそれをを用いた燃焼炉体

(57) 【要約】

【組成】 C : 0.05重量%以下 Si : 0.2重量%以下 Mn : 1.0重量%以下 P : 0.040重量%以下 Cr : 18~28重量% Ni : 0.3重量%以下 Cu : 0.3重量%以下 Al : 1~10重量% N : 0.02重量%以下を含有し、かつ Si、Mn、P、Ni、Cu が下記の (I) 式を満足し、残部 Fe および不可避的不純物からなる、耐久性に優れた Fe-Cr-Al 合金、およびこの合金鋼錠を用いて作製されたハニカム構造の燃焼炉体。

$$9.5Si + 2Mn + 10P + 3.6(Ni + Cu) - 2.5 \leq 0 \quad \cdots (I)$$

【効果】 Fe-Cr-Al 合金の Si、Mn、P、Ni、Cu の含有量を制限することにより金属間化合物の析出を抑えているために、耐久性に優れた Fe-Cr-Al 合金が得られ、その合金鋼を用いた燃焼炉体は従来のものに比べて高価でも破損しない。



(2)

特開平4-350148

【特許請求の範囲】

【請求項1】 C : 0.05重量%以下

Si : 0.2重量%以下

Mn : 1.0重量%以下

P : 0.040重量%以下

Cr : 18~28重量%

Ni : 0.3重量%以下

9. $5Si + 2Mn + 10P + 3$

【請求項2】 請求項1に記載の合金がさらにLa :

0.01~0.20重量%を含有する合金。

【請求項3】 請求項1または2に記載の合金がさらに

Laを除くランタノイドの合計で0.01~0.20重

量%、Y : 0.05~0.5重量%、およびHf : 0.

01~0.3重量%のうち1種または2種以上を含有す

る合金。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の合

金にさらに、Ti、Nb、Ta、およびVから選ばれた少

数なくとも1種を合計で1.0重量%以下含有する合

金。

【請求項5】 請求項1、3ないし4のいずれかに記載

の合金がさらにZr : 0.01~1.0重量%を含有する

合金。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の合

金にB : 0.005~0.01重量%を含有する合

金。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の合

金製の箱も用いて組み立てられた触媒箱体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガスコンバーターな

どの触媒箱体用金属材料を代替とする触媒合金材料に係

り、特に1000℃以上の高温での耐久性に優れた材料

に係る。

【0002】

【従来の技術】 排ガス浄化触媒コンバーターは、燃料と

空気を混合し燃焼させた時に生成するNO_x、COなどの

有害ガスを消滅化するために使用される。この触媒反

応は発熱反応であるためコンバーターの温度は上昇す

る。また最近では、触媒反応の効率向上のためコンバ

ーターを燃焼環境に近い位置に設置し高温の排ガス中

で触媒反応を起こさせる例が多く見られ、熱環境、排ガス

圧力の点からコンバーター材料にとって非常に厳しい環境

9. $5Si + 2Mn + 10P + 3$

【0005】 本発明の合金は、上記成分に加えて、下記

の(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の群の

内少なくとも1種の群を合計で1.0重量%以下、

(a)と(d)の組合せを除く。

(a) La : 0.01~0.20重量%

(b) Laを除くランタノイドの合計で0.01~0.

20重量%、Y : 0.05~0.5重量%、およびH

* Cu : 0.3重量%以下

Al : 1~10重量%

N : 0.02重量%以下

を含有し、かつSi、Mn、P、Ni、Cuが下記の

(1)式を満足し、残部がFeおよび不可逆的不純物か

らなる、耐久性に優れたFe-Cr-Al合金。

* (Ni+Cu) - 2.5 ≤ 0 ... (1)

※ 炭素量となっている。従って、このような条件下で使用

される触媒コンバーター用材料としてはセラミックスが

触媒単に用いことから使用に耐えないため、耐酸化性に

優れたFe-Cr-Al合金などの金属材料が主流となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来のFe-

Cr-Al合金では最高温度で1000℃を超える高温

下では合金相として使用されるコンバーター用の材料と

しては耐久性が不十分であり、ハニカム構造が高温で脆化

し破損するなど、使用に耐えないのが実情である。した

がって、本発明は上述した従来技術の欠点を解消した耐

久性に優れたFe-Cr-Al合金およびそれを用いた

触媒箱体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記に述べた

従来触媒コンバーター用材料としての問題を改善した。

耐久性に優れた触媒コンバーター用Fe-Cr-Al

合金である。本発明の要旨とするところは次の通りで

ある。すなわち、本発明は、

C : 0.05重量%以下

Si : 0.2重量%以下

Mn : 1.0重量%以下

P : 0.040重量%以下

Cr : 18~28重量%

Ni : 0.3重量%以下

Cu : 0.3重量%以下

Al : 1~10重量%

N : 0.02重量%以下

を含有し、かつSi、Mn、P、Ni、Cuが下記の

(1)式を満足し、残部がFeおよび不可逆的不純物か

らなる、耐久性に優れたFe-Cr-Al合金を提供す

るものである。

* (Ni+Cu) - 2.5 ≤ 0 ... (1)

f : 0.01~0.3重量%のうち1種または2種以上

(c) Ti、Nb、Ta、およびVから選ばれた少なく

とも1種を合計で1.0重量%以下

(d) Zr : 0.01~1.0重量%

(e) B : 0.005~1.0重量%

【0006】 本発明はさらに、上記の合金製の箱を用い

て組み立てられた触媒箱体を提供するものである。

(3)

特開平4-350148

【0007】

【作用】以下に本発明をさらに詳細に説明する。高温の排ガス中で融解速度を起させるために融解温度に近い位置に設置された排ガス溶化融解コンバーターの温度は1000℃以上となる。このため、1000℃以下の温度で従来より使用されているFe-Cr-Al合金では、高温と低温の温度差が非常に大きくなり、これまでほとんど問題にならなかった熱応力によってハニカム部が脆性割れを起こし破損したり、1000℃以上での耐酸化性が不十分であるため短時間で真腐蝕化を起し、使用に耐えられないのが現状である。本発明者は、脆性破壊の原因を調査した結果、脆性に析出した金属間化合物が脆性割れの起点となることを突き止めたと共に、この金属間化合物の析出に対する合金元素の影響を調査した結果、特にSi、Mn、P、Ni、Cuが有害であり、これらの元素はそれぞれこの金属化合物の生成効果が異なることを発見した。(1)式の成分元素に対する係数は、この関係を定量的に表したもので、(1)式の関係を満足してはじめて、高温度化の原因となる金属間化合物の脆性への析出は防止できる。

【0008】次に、合金元素の作用について説明する。

【0009】およびN：CおよびNは、フェライト系*

A=9.5Si+2Mn+10P+3.6

C：0.05重量%以下、N：0.02重量%以下、S：0.02重量%以下、Mn：0.2重量%以下、P：0.04重量%以下、Ni：0.3重量%以下、Cu：0.3重量%以下、Cr：18~28重量%、Al：1~10重量%の範囲のFe-Cr-Al合金に対し、パラメータAと金属間化合物の析出率、さらにハニカム系

9.5Si+2Mn+10P+3.6(Ni+Cu)-2.5≤0 …(1)

(1)式は、金属間化合物の析出を抑制するための必要条件であり、この式を満足する範囲内で各元素の適度な低減により効率よく金属間化合物の生成を抑制することができ、ハニカムの破損を防止することができる。

【0011】Cr：Crは、耐酸化性を向上させる元素であるためその効果を十分發揮させるために18重量%以上の増加が必要である。Crの耐酸化性向上効果は、添加量の増加に伴って増加するが、28重量%を超えて含有させると脆性および延性を低下し、製造性を悪くするので、範囲を18~28重量%に限定した。

【0012】Al：Alは、耐酸化性を維持するために必要不可欠な元素であり、添加量の増加に伴って高温でかつ長時間の使用に耐え得る材料となる。その効果を十分發揮させるためには、1重量%以上の含有が必要である。しかし、10重量%を超えて含有させると、冷間での加工性を悪くし、ハニカム加工等で割れるため上限を10重量%とし、範囲を1~10重量%とした。ここで、Alが10重量%以上の合金を製造する場合は脆性が低く製造しにくいため、適当な組成の合金にゆっぺなどの方法によりAlを含有させ、融処理によりAlを拡散させ

*ステンレス鋼において共に固溶量が小さく、主として炭化、窒化物として析出し耐食性を劣化させるほか、鋼板の塑性および延性を著しく低下させる。特にNはAlと窒化物を形成有効Al(範囲A1)を減少させるばかりでなく、巨大な窒化物が製造時の欠陥の原因となり析出を著しく劣化させるので、できるだけ少ない方が望ましいが、工業的、経済的な諸長短を考慮して上限をC：0.05重量%、N：0.02重量%とした。

【0010】Si、Mn、P、Ni、Cu：これらの元素は、ハニカム部の脆性への金属間化合物の析出を促進させ、高温での酸化を促進させるため低減させることが望ましい。この金属間化合物を抑制するためには、これらの元素が共存しない場合には、それぞれSi：0.2重量%以下、Mn：1.0重量%以下、P：0.04重量%以下、Ni：0.3重量%以下、Cu：0.3重量%以下とする必要がある。しかし、これらの元素を適度に低減することは機械コストを増加させ、経費性を悪くする。そこでこれらの元素をバランスよく低減し金属間化合物の生成を抑制することが必要となる。金属間化合物の生成効果は元素により異なり、それを定量的に表したのがパラメータAである。すなわち

6(Ni+Cu)-2.5

※破損との対応をとった。図1にその結果を示す。図1からパラメータAが0以下で析出率がほぼ0でかつハニカムの破損がないことがわかる。従って、ハニカムの破損を抑制するためには、成分範囲を限定した上で、(1)式を満足する必要がある。

でAl量を調整してもよい。
Zr：Zrは耐酸化性に有害なSを固定して無害化する効果を有するほか、Nを固定し巨大なAlNの生成を抑制する効果も有する。これらの効果を發揮させるためには少なくとも0.1重量%以上含有させる必要がある。しかし、1.0重量%以上の含有は脆性を低下させ、鋼の製造性を著しく劣化させるので上限を1.0重量%とし、範囲を0.01~1.0重量%に限定した。

【0013】ランタノイド、Y、Hf：これらは、Fe-Cr-Al合金に高温で生成する酸化皮膜の密着性を向上させることを通じて耐酸化性を向上させる効果がある。これらの元素はその効果のために多い方が望ましいが、Fe-Cr-Al合金に対する固溶限界が小さい上に固溶量を超えて含有させると、脆性に析出して加工性を劣化させるため、それぞれ、上限をLa：0.01~0.20重量%、Ceを除くランタノイド：0.20重量%、Y：0.50重量%、Hf：0.3重量%とし、範囲をランタノイドの合計で0.01~0.20重量%、Y：0.05~0.5重量%、Hf：0.01~0.3重量%とした。

(4)

特開平4-350148

5

【0014】T1、Nb、Ta、V：これらの元素は、A1Nを形成してA1を酸化し耐酸化性を劣化させるNを酸化する効果は非常に大きい。その効果を十分発揮させるためには、0.005重量%以上の含有が必要である。しかし、0.01重量%以上含有させると、かえって、高温酸化を助長する傾向が見られるので、上限を0.01重量%とし、範囲を0.005～0.01重量%に限定した。

【0015】B：Bは、高温での粒界析出の原因になる不純物を排除することによって粒界を強化し、高温酸化を改善する効果が非常に大きい。その効果を十分発揮させるためには、0.005重量%以上の含有が必要である。しかし、0.01重量%以上含有させると、かえって、高温酸化を助長する傾向が見られるので、上限を0.01重量%とし、範囲を0.005～0.01重量%に限定した。

【0016】本発明のFe-Cr-A1合金は、溶融状態での成分調整を行い、剛硬あるいはスラブに鍛込まれ、熱間圧延、焼鈍を行った後、冷間圧延と焼鈍を繰り返す。必要な厚さのコイルあるいは切板として使用されるか、あるいは、コイルあるいは切板状の適当な組成の合金の表面にA1あるいはさらに必要元素を含有するA1合金をめっき法やクラッド法などにより付着させたものを適切な熱処理によって元素を拡散させ、請求範囲に規定される化学組成の範囲を有するコイルあるいは切板として使用される。

【0017】上記のようにして得られた合金組成のコイルあるいは切板は耐久性を必要とする用途に用いられる。特に、排ガスコンバーターなどの触媒担体として用いられる。

*用である。このときには合金鋼は熔にされ、この熔から溶接、ろう接、機械的接合など任意の手段によりハニカム構造体とされる。

【0018】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

（実施例1）表1に示す組成の合金鋼から製造した溶接によりハニカムを作製し、本発明例と比較例のハニカム加工品の耐久試験後の破損の有無を合わせて表1に示した。本発明例A7と比較例B2は、適切な成分のFe-Cr-A1合金板にA1をメッキし、不活性ガス中で加熱処理することにより目標組成の合金板を得、50μmに冷間圧延後、上圧光輝焼鈍を行った。上記2種以外の合金は、真空溶融により溶製され、熱間圧延、焼鈍後、冷間圧延、焼鈍を繰り返した後50μmに冷間圧延されたあと光輝焼鈍を行った。

【0019】ハニカムの耐久試験は、平板と破板を合わせて巻き、スポット溶接で固定したハニカムを1100℃までの昇降と常温までの降速を繰り返す試験に供し試験後の解体調査によりハニカム層の割れの有無により○×で評価した。比較例に対し、本発明例はハニカムの破損がなく、耐久性に優れた触媒コンバーター用材料であることがわかる。

【0020】

【表1】

	C	N	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al	Nb T ₁	Ta T ₂	B	ハニカムの 耐久試験の結果
A1	0.005	0.027	0.11	0.12	0.021	0.06	0.03	25.5	2.5	7	10.1	-	○
A2	0.005	0.011	0.05	0.10	0.022	0.01	0.01	15.5	3.6	-	-	○	○
A3	0.005	0.008	0.11	0.03	0.007	0.12	0.04	18.7	5.0	25000.1	10.1	-	○
A4	0.003	0.017	0.05	0.09	0.019	0.11	0.10	20.7	6.7	7	10.3	0.2	○
A5	0.007	0.005	0.13	0.09	0.014	0.05	0.00	20.7	6.3	25000.05	-	710.05	○
A6	0.007	0.032	0.05	0.08	0.021	0.07	0.06	27.8	3.3	25000.18	-	710.05	○
A7	0.005	0.005	0.07	0.08	0.011	0.05	0.03	25.2	6.9	7	10.5	0.5	○
B1	0.005	0.005	0.39	0.15	0.011	0.12	0.10	28.2	3.5	-	-	710.05	×
B2	0.018	0.012	0.25	0.25	0.026	0.01	0.02	20.5	7.8	25000.15	-	-	×
B3	0.006	0.005	0.25	0.15	0.025	0.15	0.01	25.0	5.0	-	-	-	×

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、Fe-Cr-A1合金のS、Mn、P、N、Cuの含有量を制限することにより金属同化化合物の析出を抑えているために、耐久性に優れたFe-Cr-A1合金が得られ、その合金

層を用いた触媒担体は従来のものに比べて高温でも破損しない。

【図面の簡単な説明】

【図1】パラメータAと析出金属同化化合物率およびハニカム製造との対応をとった図である。

(5)

特開平4-350148

【図1】

